



TITLE:

新しい吸着等温式

AUTHOR(S):

瀧本, 恒太

---

CITATION:

瀧本, 恒太. 新しい吸着等温式. 物理化学の進歩 1940, 14(6): 261-269

ISSUE DATE:

1940-12-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46251>

RIGHT:

## 新しい吸着等温式

瀧 本 恒 太

本稿は *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309頁, *ibid.*, 62, 1723頁に發表された S. Brunauer 及び P. H. Emmett 一派の論文を抄譯せるものである。

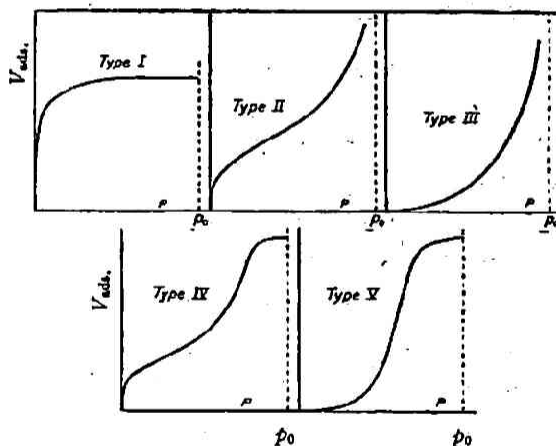
## 緒 論

氣體の van der Waals 吸着の文獻を涉獵すると第一圖に示す如き五種の異なる型の等温吸着曲線のある事が分る。各型の一例を挙げると第一表に示す如きものがある。

第 一 表

型	吸 着 體	被吸着體	實驗温度	實 驗 者	文 獻
第一型	活性炭	酸素	-183°C	Brunauer & Emmett	(1)
第二型	鐵觸媒	窒素	-195°C	"	(2)
第三型	シリカゲル	臭素	70°C	Reyerson & Cameron	(3)
第四型	酸化鐵ゲル	ベンゼン	50°C	Lambert & Clark	(4)
第五型	活性炭	水蒸氣	100°C	Coolidge	(5)

第一型はよく知られた Langmuir の吸着等温曲線で單分子層吸着としての等温吸着式で説明が與へられる事は周知の通りである<sup>1)</sup>。第二型は S 型又は Sigmoid の等温曲線と呼ばれてゐるが他の三つの等温曲線に對しては之まで何等名前が付けられてなかつた。第二、第三型は夫々第四、第五型と緊密の関係がある。唯第二、第三型では被吸着氣體の蒸氣壓  $p_0$  に近づくとき吸着は増加するが第四、第五型では  $p_0$  より低いある壓で最高吸着量が達せられる。



第一圖 van der Waals 吸着等温曲線の五種の型式

元來吸着は古くより研究された題目で提出された等温吸着式の個々の場合によく適合する式も少くないのであるが、以上の五つの場合を總て覆ふ事の出来るものは未だ曾て無かつた。吸着に關する理論には Zsigmondy や Patrick 等により唱へられた毛管凝縮説、De Boer 及び Zwicker, Bradley 等の考へる分極説、Eucken, Polanyi, Langmuir, Williams 等により發展せしめられたポテンシャル論等がある。

Patrick 等の如く吸着は全く毛管凝縮に依つて起るとすると直に種々の不合理を來す事は有井氏がその著書<sup>2)</sup>で述べてゐる通りである。尙後に著者達の理論と毛管凝縮説との比較を述べる事とする。

De Boer 及び Zwicker<sup>3)</sup>は non-polar な分子の ionic な吸着體への吸着を吸着體の表面が被吸着分子の第一層に Dipole を誘導し之が次々に次の層の Dipole を誘導して數層が作られる

と假定して説明した。著者達が De Boer の理論に依つて Ar につき計算した所に依ると被吸着氣體の第一層に依る第二層の分極は少く其當該氣體がかなりの永久的 Dipole moment を有するのでない場合に於ては既に第一層と第二層との間の結合エネルギーをなすにも足りない。

此所に於て著者達は凝縮を起すのと同じ力が多分子層吸着を起すものと考へて、二三の簡單化の假定を設けて單分子層吸着に對する Langmuir 式の導き方と同様にして多分子層吸着に對する等温吸着式を導いた。得られた吸着式は實際の等温吸着曲線の一般形をよく表すのみならず、第一吸着層の平均吸着熱及び吸着體の上に單分子層を作るに要する氣體の容積に對して正常な値を與へる。

### 第一、第二、第三型を含む等温吸着式の誘導

今  $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$  が唯 0, 1, 2,  $\dots, i$  個の層のみの吸着分子で覆はれてゐる部の表面積を表すとする。平衡状態に於ては  $S_0$  は恒數であらねばならぬ故に裸表面への凝縮の速度と第一吸着層からの蒸發の速度とが等しい。

$$a_1 p S_0 = b_1 S_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (1)$$

但し  $p$ ... 壓  $E_1$ ... 第一層の吸着熱  $a_1, b_1$  は恒數

之は本質的に單分子層吸着に對する Langmuir の式と同じである。 $a_1, b_1, E_1$  は第一吸着層に既存する被吸着分子の數とは無關係と假定する。平衡状態では  $S_1$  も恒數である筈であるから

$$a_2 p S_1 = b_2 S_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (2)$$

$$\text{かくて} \quad a_i p S_{i-1} = b_i S_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (3)$$

觸媒の全表面積の和は

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (4)$$

吸着された氣體の全容積

$$V = V_m \sum_{i=0}^{\infty} i S_i \quad (5)$$

$V_m$  は吸着體が被吸着氣體の完全な一分子層で被はれた時吸着體の表面の一平方輻の上に吸着された氣體の容積

$$\text{従つて} \quad \frac{V}{AV_m} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (6)$$

$V_m$  は全吸着體の表面が完全な單分子層で被はれた時の吸着された氣體の容積

今簡單化の爲に (7) (8) なる假定を設ける。

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \quad (7)$$

$E_L$  は液化熱

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g \quad (8)$$

$g$  は適當な恒數

、(7) (8) なる假定は第二吸着層及びより高次の吸着層中での分子の蒸發—凝縮は液化状態のそれと同じであると云ふ事である。(3), (7), (8) を用ひて (6) の計算を行ふと

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (9)$$

$$\text{但し } x = \frac{p}{g} e^{\frac{E_L}{RT}}, \quad c = \frac{a_1 g}{b_1} e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$$

若し自由表面への吸着を取扱ふならば氣體の飽和壓  $p_0$  に於ては無数の層が吸着體の上に築かれる。  $p=p_0$  なる時  $v=\infty$  ならしめる條件を考へると  $x = \frac{p}{p_0}$  となる。之を用ひて(9)を書き直すと

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \quad (A)$$

を得る。もし  $\frac{p}{V(p_0 - p)}$  を  $\frac{p}{p_0}$  に對して作圖すると直線を與へるべきである。その切截が  $\frac{1}{V_m c}$  であり、その傾斜が  $\frac{c-1}{V_m c}$  であるからして、之等より恒數  $V_m$  と  $c$  とを得る。若し吸着層の厚さが或る有限數  $n$  を越える事が出来ないとすれば、式(6)の計算は  $n$  項に對して行はるべきである。式(A)の代りに

$$V = \frac{V_m c x}{1-x} \left\{ \frac{1-(n+1)x^n + nx^{n+1}}{1+(c-1)x - cx^{n+1}} \right\} \quad (B)$$

を得る。  $n=1$  なるとき式(B)はLangmuir型の式

$$V = \frac{V_m c p}{p_0} \left/ \left( 1 + \frac{c}{p_0} p \right) \right. \quad (10)$$

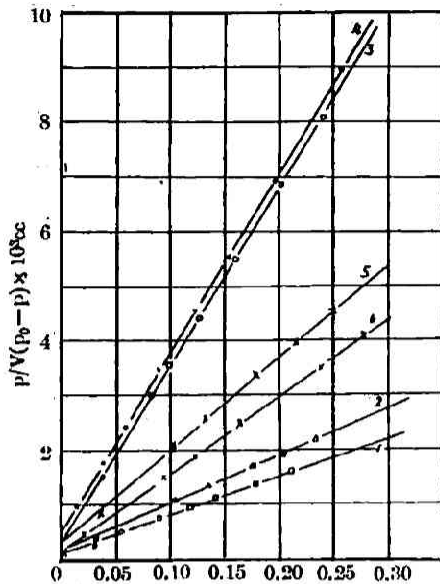
となり第一型の等温吸着曲線を説明する。  $n=\infty$  (自由表面)なる時式(B)は式(A)となる。更に  $x$  の値が小さく  $n$  が4又は5と云ふ大さを持つ時式(A)は式(B)に對する良き近似式となる事は注目すべき事である。それ故に式(B)を使用する爲には先づ、低壓部の實驗値を式(A)に従つて作圖し、  $c$  と  $V_m$  とを直線の傾斜と切截とより計算し、而る後之等の値を式(B)に適用して  $n$  の最適の平均値を解くべきである。

式(B)は  $n=1$  なる時Langmuir型となり第一型の吸着等温曲線を説明する事は既に述べた通りであるが、又  $c \gg 1$  なる時、即ち  $E_1 > E_L$  換言すれば被吸着氣體と吸着體との吸引力が液化狀態の氣體の分子間の吸引力より大である時第二型の等温曲線を説明するし、又吸着體と被吸着體との吸引力が小さい場合即ち  $E_1 < E_L$  なる場合式(A)、(B)は第三型の等温曲線を記述する事は次に述べる通りである。

#### 式(A)、(B)の實驗結果への適用例

著者の一派が  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar, CO,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $C_4H_{10}$  等の氣體を約三十種の觸媒、觸媒擔持體、金屬等の上に吸着させた結果は活性炭を除き低壓部は壓軸に凹であり高壓部は凸となり、その中間は壓力に關して近似的に直線となつた<sup>12)</sup>。

第二圖に  $-183^\circ C$  に於ける  $N_2$  の種々の吸着體への吸着、第三圖に種々の氣體のシリカゲルへの吸着を示す。  $p/p_0$  が0.05乃至0.35の間では點は嚴密に直線の上に乗る。之等の直線から  $V_m$  と  $c$  とを得る。  $c$  は近似的に  $e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$  に等しいから  $c$  の値から  $E_1 - E_L$  の近似値が得られる。第二表に之等の恒數の一例を示す。最後の行より分る如く  $E_1 - E_L$  は吸着體が異つてもかなりの恒常性を示す。  $N_2$  に對しては  $840 \pm 70$  cal で、  $E_L$  は約1330 cal であるから  $N_2$  の12種の吸着體に對する第一吸着層への平均吸着熱は  $2170 \pm 70$  cal である。一見この恒常性は異様に見える

第二圖 90.1°K に於ける N<sub>2</sub> の吸着

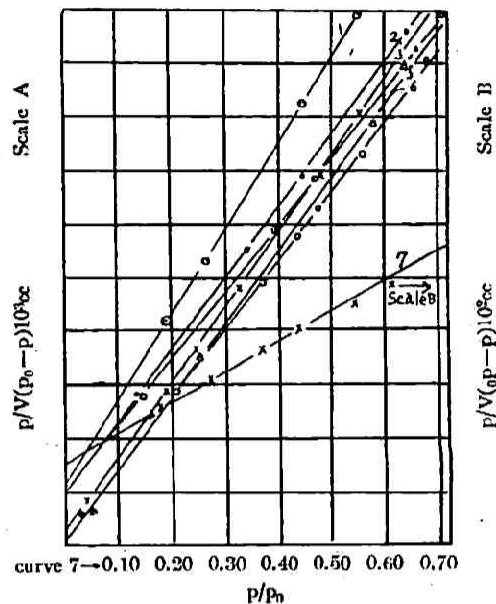
1. Unpromoted Fe catalyst 973 per 489.0gm
2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted Fe catalyst 424 per 49.8gm
3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·K<sub>2</sub>O promoted Fe catalyst 958 per 54.5gm
4. Fused Copper catalyst per 550.0gm
5. Chromium oxide Gel per 109gm
6. Silica gel per 0.606gm

るけれども、 $E_1$  は定義に依り第一吸着層に対する吸着熱の平均値である事を想起せねばならぬ。更に第二、第三圖より明なる如く  $\frac{p}{p_0}$  が 0.05 より小さくなると実験上の點は直線の上に乗つて來ぬ。換言すれば式 (A) は表面の最も活性化

點に對しては當てはまらぬ。その理由は多分  $E_1$  が第一吸着層に既に吸着されてゐる氣體の量に無關係だと云ふ假定が表面の最も活性化 點に對しては妥當でないためであらう。故に直線より得られた  $E_1$  は吸着表面のより不活性化 點に對する平均の吸着熱である。

$V_m$  の値が等溫曲線より得られると容易に觸媒の表面積の絶對値を得る事が出来る。第三表に示す如く一つの氣體の等溫曲線より計算された觸媒表面積は他の氣體の等溫曲線より得られたそれと略々一致してゐる。第三表の第五行、第六行は觸媒の表面積を計算するに際して吸着氣體は夫々固體、液體の状態にあると假定して計算した値である。

$p/p_0$  の値が 0.35—0.5 を越えて増すと式 (A) に依る直線より偏位して來る。上述の如くして得られた  $V_m$  と  $c$  との値を式 (B) に適用して實驗値と最も良く一致する値を與へる  $n$  の値を搜す。かくて得られた理論的曲線と實驗値とは數%の誤差で一致する<sup>9)</sup>。Ar の無水硫酸銅へ



第三圖 シリカゲルによる氣體の吸着 (Wt.=0.606gm)

1. CO<sub>2</sub> at -78°
2. Argonat-183°
3. Nitrogen at -183°
4. Oxygen at -183°
5. CO at -183°
6. N<sub>2</sub> at -195.8°
7. C<sub>2</sub>H<sub>10</sub> at 0°

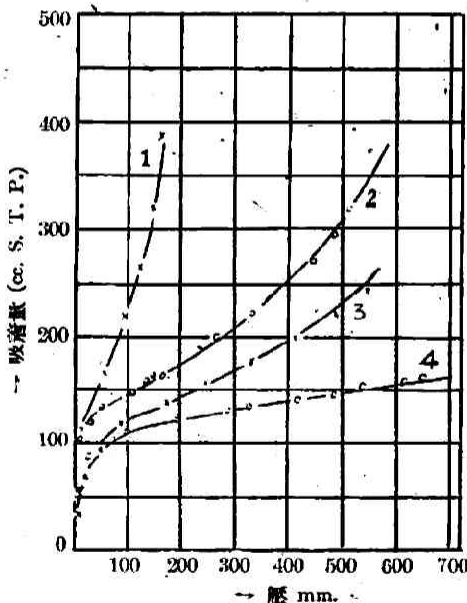
第二表 90.1°K に於ける N<sub>2</sub> の吸着に對する恒數の値

Substance	Curve in Fig. 2	$V_m$ in cc per g.	$E_1 - E_2$ cal per mole
Unpromoted Fe catalyst 973	1	0.29	774
Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst 424	2	2.23	774
Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·K <sub>2</sub> O catalyst 958	3	0.56	854
Fused Cu catalyst	4	0.05	776
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gel	5	53.3	738
Silica gel	6	116.2	794

の吸着の実験結果は一層満足すべき一致を與へる<sup>1)10)</sup>.

次に一つの等温曲線から他の温度に於ける等温曲線を計算する爲に  $c, V_m, n$  の温度との関係を調べてみる.  $c = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$  で  $E_1 - E_L$  は温度に殆ど無関係であるから  $c$  は指數函数的に變化し,  $V_m$  は吸着層の熱膨脹に依り温度と共に増加する. 第一次の近似として  $V_m$  は  $d_L$  の如く變化し, 同様に  $n$  は略々  $d_L$  の如く變化すると假定する. 後者は非常に僅な變化で, 實驗的にも殆ど無視し得る事が發見されてゐる ( $d_L$  は液化氣體の密度).

之等の假定を置いて單一促進鐵觸媒 954 に対する  $-195.8^\circ$  に於ける  $N_2, Ar$  の吸着等温曲線が  $-183^\circ$  の等温曲線から計算された. 第四圖に於て點は實驗値, 曲線が式 (B) を用ひて計算したもので, 全く満足すべき一致を示してゐる.



第四圖 鐵アルミナ觸媒954號(Wt=50.4)による  $N_2$  及  $Ar$  の吸着. 1. Aat- $-195.8^\circ$   $V_m=128.4cc$   $E_1-E_L=700cal.$   $n=7$  2.  $N_2$  at  $-195.8^\circ$   $V_m=130cc$   $E_1-E_L=900cal.$   $n=6$  3. Aat- $-183^\circ$   $V_m=123.5cc$   $E_1-E_L=100cal.$   $n=7$  4.  $N_2$  at  $-183^\circ$   $V_m=-124.7cc$   $E_1-E_L=900cal.$   $n=6$

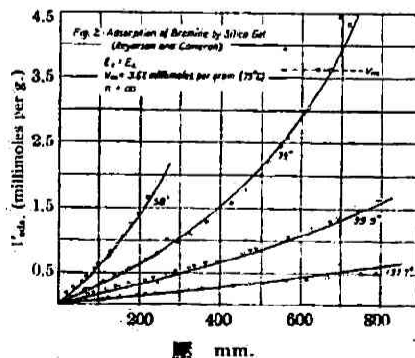
法で換算した恒数を用いた. 従つて式 (A) は曲線の型を記述するのみならず, その温度に対する依存関係をも満足してゐるわけである. 尚沃素に關しても良き一致を與へてゐる.

第三表 シリカゲルに対する吸着等温曲線より計算した表面積

Gas.	Temp. $^\circ C$	Curve in Fig. 3	$V_m$ cc/g	Surface in $m^2/g$ Solid-packing	Surface in $m^2/g$ Livoid-packing
$N_2$	$-195.8$	6	127.9	477	560
$N_2$	$-183$	3	116.2	434	534
$Ar$	$-183$	2	119.3	413	464
$O_2$	$-183$	4	125.1	410	477
$CO$	$-183$	5	121.2	449	550
$CO_2$	$-78$	1	99.0	378	455
$C_4H_{10}$	0	7	58.2	504	504

然し  $V_m$  が温度と共に常に  $d_L$  の如く變化すると假定する事は安全でない. 時にはより大なる, 時にはより小なる變化を示す.

利用出来る最も興味ある第三型等温曲線は Reyerson & Cameron の行つた  $Br_2$  及び  $I_2$  をシリカゲルに吸着させたものである<sup>11)</sup> 第五圖に彼等の實驗結果を式 (A) に適用して計算した曲線と實驗値とを示す. 但し  $79^\circ C$  以外の曲線は  $79^\circ C$  の等温曲線より得られた恒数を元にして上述の方



第五圖 シリカゲルによる  $Br_2$  の吸着 (Reyerson and Cameron:  $E_1=E_L$ ;  $V_m=3.62$  mmoles per gram at  $79^\circ$ ;  $n=\infty$ )

若し  $E_1 \ll E_L$  ならば圧が飽和圧  $p_0$  に非常に接近するまで認め得る程の吸着は何等起らぬ。かかる非常に奇妙な型をした等温曲線に Mc Haffie & Lenher に依つて得られた水の硝子への吸着<sup>11)</sup>、及び Frazer, Patrick & Smith に依つて得られたトルエンの硝子への吸着<sup>12)</sup> がある。舊來の理論では、之等の説明は非常に困難であつたのであるが、著者達の理論を借りると、之等二つの論文は吸着の力が凝集の力に比較して非常に小さい場合の吸着の興味ある例を與へてゐるわけである。

### 五種の等温曲線を含む更に一般的な等温吸着式の誘導

前述の如く式 (A) 及び (B) は最初の三種の型を含むが最後の二つを含まぬ。第四、第五型は氣體の蒸氣壓よりかなり低い壓で吸着體の孔や毛管を完全に又は殆ど完全に埋めてゐる事を暗示する。この蒸氣壓の降下は氣體の壓が増加すると或る餘分の力が表れて或高次吸着層に於ける吸着熱即ち結合のエネルギーを氣體の液化熱  $E_L$  より大ならしめる如く働いてゐる事を示す。毛管中の最後の吸着層は兩側に吸引されてゐるから當然斯くなるべきである。従つてその蒸發熱は吸着力の非常に違つた様子を示す第一吸着層を例外として、どの他の層よりも大である。この附加されたエネルギーを  $Q$  で表すと最後の層からの吸着氣體の蒸發速度は  $ke^{\frac{E_L}{RT}}$  でなくて  $ke^{\frac{-(E_L+Q)}{RT}}$  である。若し最後の層がびつたりと歪なしに吻合するならば  $Q=2\sigma S$  ( $\sigma$  は表面張力  $S$  は 1 モルの液化した氣體が一分子層に擴つたとき占める面積) である。

以上の事柄を考に入れての吸着等温式の誘導は式 (B) の場合と相似てゐる。但し最後の層の吸着熱は  $(E_L+Q)$  で、簡單の爲に吸着を二つの平行面の壁より成れる毛管中に起つてゐるとする。この毛管中へ丁度入り込むことの出来る層の最大數は  $(2n-1)$  だとし、毛管の一つの壁の各吸着素表面の上に吸着されてゐる氣體の容積の總和を求めその結果を2倍して

$$V = \frac{V_{mc}x}{1-x} \cdot \frac{1 + (\frac{1}{2}ng - n)x^{n-1} - (ng - n + 1)x^n + \frac{1}{2}ngx^{n+1}}{1 + (c-1)x + (\frac{1}{2}cg - c)x^n - \frac{1}{2}cgx^{n+1}} \quad (D)$$

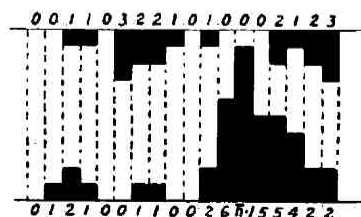
$$g = e^{\frac{Q}{RT}}$$

を得る。式 (D) は  $c \gg 1$  なる時第四型等温曲線を  $c < 1$  なる時第五型等温曲線を表す。

式 (D) は奇數  $(2n-1)$  層が毛管に丁度一杯に入るとして求めたけれど  $2n$  個の層としても同様の式が得られる。

式 (D) を導くに際し毛管の壁の一方に何事が起らうとも反対側の壁の相對する點には同一の事が起つてゐると假定した。然し實際の狀態は壁の一つの吸着素表面 (Surface element) の上に一層が吸着された場合、反対側の壁の相對する吸着素表面の上に 0, 1, 2, 3, ... 又は數個の層が吸着されてある確率があると云ふ事である。この點を考に入れて新しい式を導いてみよう。

毛管を簡單の爲二つの平行な平面より出来、その間に吸着が起つてゐるとする。想像上の分割に依り毛管を第六圖に示せる如く多數の狭い角柱に小分する。そして角柱の底及び頂に氣體が吸着されるものと假定する。平衡に達した後その底と頂とが共に吸着氣體の無い角柱もあるだらうし又頂に一吸着層を有し底には吸着層の無いものもあるし又兩方共に一吸着層を持つもの等々... があるわけで、それ等の相當する表面積を  $S_{00}, S_{01}, S_{10}, S_{11}, S_{02}, \dots, S_{ij}, \dots$  と呼ぶ  $S_{ij}$  は一



第六圖 毛管に於ける多分子層吸着



端に  $i$  層, 他端に  $j$  層の吸着層を持つ總ての素角柱の底及び頂の面積の和を表す. 然る時毛管の両側の全表面積は

$$1) A = S_{00} + S_{01} + S_{10} + S_{11} + S_{02} + S_{20} + \dots$$

そして平衡時の吸着氣體の容積は

$$2) V = \frac{1}{2} V_0 [S_{01} + S_{10} + 2S_{11} + 2S_{02} + 2S_{20} + 3S_{12} + 3S_{21} + \dots + (i+j)S_{ij} + \dots]$$

従つて

$$3) \frac{V}{AV_0} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum (i+j)S_{ij}}{2\sum S_{ij}} \quad i+j=0, 1, 2, \dots, n \quad i, j \text{ は夫々獨立に } 0, 1, 2, \dots, n$$

各素角柱につき蒸發—凝縮平衡が確立された時一般に次の式が成立する.

$$4) S_{ij} = c^k x^{i+j} S_{00} \text{ 但し } x = \frac{a}{b} \text{pe}^{\frac{E_L}{RT}}$$

此所に  $i$  又は  $j$  が 0 なる時  $k=1$ , もし兩者共に 0 でない時  $k=2$

尙注意すべきは

$$5) S_{n-3,3} = c^2 g x^n S_{00} \quad g = e^{\frac{Q}{RT}}$$

4), 5) を用ひて 3) を計算すると

$$6) V = \frac{V_m x}{2} \cdot \frac{dA}{A dx}$$

之が求むる新しい等温吸着式である.  $x$  の項で書くと

$$E) V = V_m \left\{ \frac{x}{1-x} + \frac{2(c-1)x + 2(c-1)^2 x^2 + (\bar{n}c^2 + \bar{n}h - 2\bar{n}c - \bar{n}^2 c^2)x^{\bar{n}} + (2c + \bar{n}^2 c^2 + 2\bar{n}c - 2c^2 - \bar{n}c^2 - \bar{n}c^2 - 2h - 2\bar{n}h)x^{\bar{n}+1} + (\bar{n}h + 2h)x^{\bar{n}+2}}{2(1 + 2(c-1)x + (c-1)^2 x^2 + (c^2 + h - 2c - \bar{n}c^2)x^{\bar{n}} + (\bar{n}c^2 + 2c - 2c^2 - 2h)x^{\bar{n}+1} + h x^{\bar{n}+2})} \right\}$$

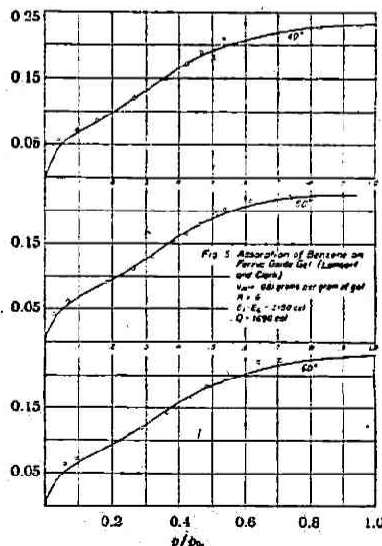
$$h = (\bar{n}c^2 - c^2 + 2c)g, \quad g = e^{\frac{Q}{RT}}, \quad c = e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}}, \quad x = \frac{a}{b} \text{pe}^{\frac{E_L}{RT}}$$

第四型, 第五型等温曲線に適用する爲次の事柄を提起する.  $x$  又は  $\frac{p}{p_0}$  の小さい値に對しては  $n$  次及びそれより高次の  $x$  は無視し得るとすると式 (E) は式 (A) となる. 直線を描く事に依り  $V_m$  と  $c$  とを得る. 恒数  $\bar{n}$  と  $h$  とを得る爲に式 (E) の代りに次の近似式を用ひる事が出来る.

$$7) V = V_m \left\{ \frac{\bar{n}}{2} \frac{(\bar{n}-2)x^{\bar{n}} - \bar{n}x^{\bar{n}-1} + \bar{n}x - (\bar{n}-2)}{2(1-x)^2 x^{\bar{n}-2}} \cdot \frac{c^2}{h} \right\}$$

#### 式 D), E) の實驗結果への適用

式 (E) を用ひて Lambert & Clark<sup>4)</sup> の或第四型等温曲線を計算した結果を第七圖に示す. 之等はベンゼンの酸化鐵ゲルに對する 40°, 50°, 60° に於ける吸着を示す. 式 (E) に於て恒数  $V_m = 0.081 \text{g. of Benzene/g. of gel}$ ,  $c = 27(E_1 - E_L = 2190 \text{cal.})$ ,  $h = 47, 400(Q = 1690 \text{cal.})$   $n = 6$  を用ひて 50°C の等温曲線を得た. 同じ値の  $V_m$ ,  $\bar{n}$ ,  $E_1 - E_L$  と  $Q$  とを用ひて他の 40°, 60°C に於ける等温曲線を計算した. 等温曲線の温度依存關係は満足すべき



第七圖  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ゲルに依る  $\text{C}_6\text{H}_6$  の吸着 (Lambert and Clark):  $V_m = 0.081 \text{g. per g. of gel}$ ;  $n = 6$ ;  $E_1 - E_L = 2190 \text{cal.}$ ;  $Q = 1690 \text{cal.}$



である。式 (E) より完全なる一致を期待する事が出来ぬ事は次の事實を思ひ合せると明になる。

1) 式を導くに際して吸着體の毛管が均一の大きさを持つと假定したが実際には吸着體は多分異なる大きさの毛管を持つてゐるだらう。かくてこの理想化した場合に於て想像上の平均の大きさを持つ毛管に對する式を得た。

2) 毛管の壁が平行であると假定したが実際には壁は多分多くの場合 V 型の穴であらう。この要素を考へるならば第五番目の恒數角  $\theta$  を必要とする。之は式を極端に複雑化する。

3) 吸着が兩端の開いた毛管に起ると假定したもし完全に閉じた毛管を取扱ふならば各相隣れる層中への吸着は段々と減少するだらう。各層に起り得る最大吸着は恒數  $V_m$  でなくて  $\bar{n}$  の函數となるだらう。

式 (D) と (E) とは又異なる氣體を同一の表面に吸着された吸着等温曲線から得られた表面積の値の見かけの食い違ひを一掃するに用ひる事が出来る。Schlüter は二硫化炭素の粉末ガラスの上への吸着は S 型曲線を與へたがペンタンの粉末ガラスへの吸着は Langmuir 型の等温曲線を與へた事を發見した<sup>13)</sup>。曲線を觀測すればペンタンの吸着に依つて計算された吸着體の表面積は二硫化炭素の吸着より得られた表面積の約 4 倍である事が分る。一方  $\bar{n}$  はペンタンに對しては 1 であるが二硫化炭素に對しては少く共 6 である様に見える。Schlüter は同一の吸着體の二つの異つた試料の上への吸着を測つたのであるから彼は略々等しい表面積の値とお互に兩立する  $\bar{n}$  の値を得べきであつた。同様の結果が Pidgeon に依つて得られた。著者達は之等の何れもが第四型の等温曲線であつて第八圖に示す如く恒數  $g$  の値が大きい爲に Langmuir 型に見え、又  $g$  が小さくなるに従つて第四型から第二型に移る事を式 (I) を用ひて計算し上記の見かけの食い違ひを巧に説明してゐる。

Coolidge は同一に作られた活性炭の二つの異なる試料に對して水蒸氣と二硫化炭素とを吸着させた所水蒸氣の曲線は第五型の等温曲線を示し式 D に  $\bar{n}=9$  を用ひてよく表される事が出来たが、他方二硫化炭素の等温曲線は Langmuir 型である。之等の異つた曲線から表面積を計算すれば食い違ひが約 5 倍となる。著者達は水が活性炭の小さい粒子を凝固させてより小さい表面と大きい直徑の孔とを示す粗いものにしが二硫化炭素に對しては活性炭は狭い孔を持つた細粒のままで残つてゐるとして説明してゐる。又水蒸氣吸着量の急激なる増加は著者達の理論を適用する事の出来ぬ双極子の吸引が起つてゐるとも考へられる。

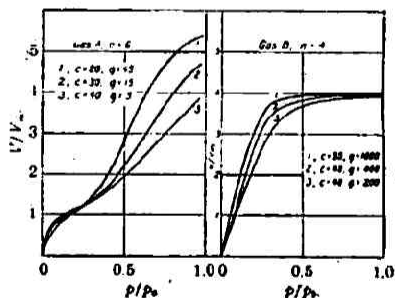
この Coolidge の等温曲線に對しては満足な説明は無い。然しての水蒸氣の曲線を除いては第五型等温曲線は無い。

#### 毛管凝縮説との比較

この理論は毛管凝縮説に對し二つの優點を持つ。(此所には結論だけを述べる)

1) 單一分子層吸着、自由表面に對する多分子層吸着、'enhanced adsorption' の總てを含む統一された理論である。然るに毛管凝縮説は最後の場合のみを取扱つてゐるに過ぎぬ。

2) この理論は總ての五つの型の van der Waals 吸着を記述し實驗値に依り試験出来る。



第八圖 IV 型吸着等温線の極端なる例

Kelvin の式は等温吸着式ではない高々一つの等温曲線から他の等温曲線の計算を許すに過ぎぬ Patrick & McGavack は毛管凝縮説の修正した形を呈出して実験値に適合させて多くの場合に成功させてゐるが純経験式である。

## 文

## 献

- |   |  |
|---|--|
| 1) Brunauer & Emmett, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 59, 2682 (1937). | 407, (1929).   |
| 2) Brunauer & Emmett, <i>ibid.</i> , 59, 1553 (1937).             | 9) Brunauer, Emmett & Teller, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 60, 309 (1938). |
| 3) Reyerseon & Camerson, <i>J. Phys. Chem.</i> , 39, 181 (1936).  | 10) Bradley, <i>J. Chem. Soc.</i> , 1407 (1936).                         |
| 4) Lambert & Clark, <i>Proc. Roy. Soc., A</i> 122, 497 (1929).    | 11) Mc Haffie & Lenher, <i>ibid.</i> , 127, 1559 (1925).                 |
| 5) Coolidge, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 49, 718 (1927).           | 12) Frazer, Patrick, & Smith <i>J. phy. Chem.</i> , 31 897 (1927).       |
| 6) Langmuir, <i>ibid.</i> , 37, 1159 (1915).                      | 13) Schlüter <i>Z. physik. Chem.</i> , A 153, 68 (1931).                 |
| 7) 有井, 固体による気体の吸着.  | 14) McGavack & Patrick, <i>J. Am Chem. Soc.</i> , 42, 946 (1920).        |
| 8) De Boer & Zwicker, <i>Z. physik. Chem.</i> , B 13,             |  |